

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331237

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/22
// G03G 5/06

(21)Application number : 06-128754

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1994

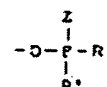
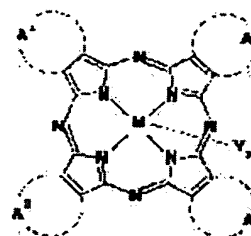
(72)Inventor : TAMANO MICHIKO
ONIKUBO SHIYUNICHI
ENOKIDA TOSHIO

(54) HOLE TRANSPORT MATERIAL AND ITS USE

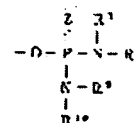
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hole transport material, usable as a photosensitive material and an organic conducting material and utilizable as an organic electroluminescent (EL) element or an electrophotographic photoreceptor used for a planar light source or a display.

CONSTITUTION: This hole transport material of formula I {rings A1 to A4 are each a (substituted) alicyclic group, a (substituted) carbocyclic aromatic ring group, a (substituted) heterocyclic aromatic ring group or a (substituted) heterocyclic group; Y is formula II, III [R1, R2, R7 to R10 are each H (except R1 and R2), a (substituted) aliphatic group, a (substituted) alicyclic group, a (substituted) carbocyclic aromatic ring group, a (substituted) heterocyclic aromatic ring group or a (substituted) heterocyclic group; Z is O or S], etc.; (p) is 1 or 2; M is a tri- to a tetravalent metallic atom}. The compound of formula I is produced by using phthalonitriles, etc., of formula IV as a starting raw material.



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3303526

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

[式中、環A¹～A⁴はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳

(2)

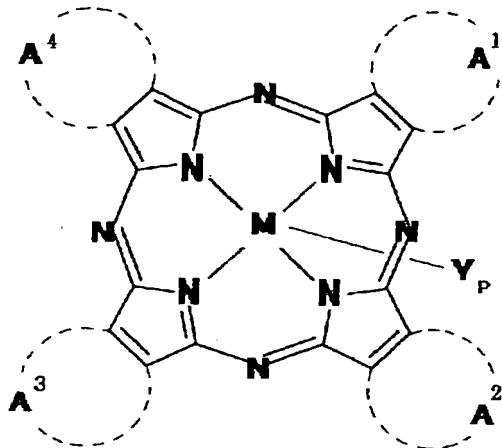
特開平7-331237

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される正孔輸送材料。一般式〔1〕

〔化1〕

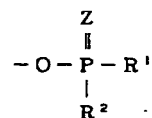


〔式中、環A¹～A⁴はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。置換基Yは、下記一般式〔2〕～〔5〕で示される置換基（R¹～R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子（ただし、R¹、R²の場合を除く。）、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基である。）を表す。Zは酸素もしくは硫黄を表す。pは1または2の整数を示す。Mは3価もしくは4価の金属原子を示す。〕

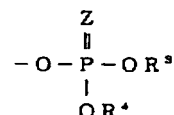
〔化2〕

2

一般式〔2〕



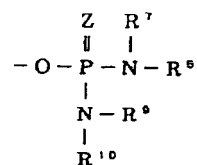
一般式〔3〕



一般式〔4〕



一般式〔5〕



【請求項2】 少なくとも一層に、請求項1記載の正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 少なくとも一層に、請求項1記載の正孔輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフタロシアニン構造を有する正孔輸送材料に関する。該フタロシアニン化合物は、感光材料、有機導電材料として使用でき、さらに具体的には、平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子あるいは電子写真感光体の正孔輸送材料として利用できる。

【0002】

【従来の技術】 感光材料や正孔輸送材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、ト

リアルールピラゾリン誘導体（米国特許第 3, 820, 989 号、特開昭 51-93, 224 号、特開昭 55-108, 667 号）、アリアルアミン誘導体（米国特許第 3, 180, 730 号、米国特許第 4, 232, 103 号、特開昭 55-144, 250 号、特開昭 56-119, 132 号）、スチルベン誘導体（特開昭 58-190, 953 号、特開昭 59-195, 658 号）などの有機光導電性材料が開示されている。

【0003】正孔輸送材料を利用した技術の一つとしては、有機 E_L 素子が挙げられる。有機物質を使用した E_L 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に E_L は発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機 E_L 素子は、無機 E_L 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 E_L 素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7V の直流電圧で輝度は数 100 cd/m²、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0005】しかしながら、現在までの有機 E_L 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るといふ大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機 E_L 素子の開発のために、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれている。

【0006】さらに、正孔輸送材料を利用した技術としては、電子写真感光体が挙げられる。電子写真方式は、カールソンにより発明された画像形成法の一つである。この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、光像露光して感光体に静電潜像を得、該静電潜像にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙へ転写することからなる。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の放電が少ないこと、光照射により速やかに電荷を放電することなどが挙げられる。従来までの電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテル

ルなどの無機光導電体が使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高く、加工性が劣り、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。これらの欠点を克服するために有機感光体の開発が行われているが、従来までの有機光導電材料を正孔輸送材料として用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているものとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれていた。

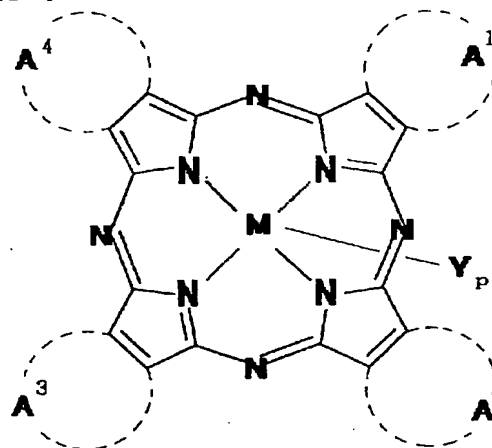
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料を提供することにある。さらに該正孔輸送材料を使用した繰り返し使用時の安定性の優れた有機 E_L 素子、電子写真感光体を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式 [1] で示される少なくとも一種の正孔輸送材料を使用した有機 E_L 素子もしくは電子写真感光体が、正孔輸送能力が大きく、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし本発明に至った。有機 E_L 素子の場合、特開昭 57-51781 号、特開昭 63-264692 号等に記載されたフタロシアニンでは、顔料の粒子径が大きすぎる為、均一な薄膜を形成することが困難であった。そこで、フタロシアニンに可溶性の置換基を導入することにより、有機溶剤に溶解するようになり、薄い均一な膜を塗工形成することが可能となった。また、蒸着膜においても、嵩高い置換基を導入することにより、薄膜形成後の凝集を困難にするので、素子の劣化を防ぐことが可能となった。以上の理由により、安定した正孔輸送特性が得られた。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、第一の発明は、下記一般式 [1] で示される正孔輸送材料である。一般式 [1]

【化 3】

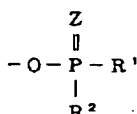


【式中、環 A¹~A⁴ はそれぞれ独立に、置換もしくは未

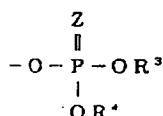
置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。置換基Yは、下記一般式〔2〕～〔5〕で示される置換基（ $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子（ただし、 R^1 、 R^2 の場合を除く。）、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基である。）を表わす。Zは酸素もしくは硫黄を表す。pは1または2の整数を示す。Mは3価もしくは4価の金属原子を示す。]

〔化4〕

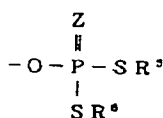
一般式〔2〕



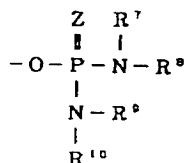
一般式〔3〕



一般式〔4〕



一般式〔5〕



〔0009〕第二の発明は、少なくとも一層に、請求項1記載の正孔輸送材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

〔0010〕第三の発明は、少なくとも一層に、請求項1記載の正孔輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

〔0011〕本発明における一般式〔1〕で示される化合物の環A¹～A⁴はそれぞれ独立に、置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環、置換もし

くは未置換の複素環を表す。脂肪族式環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキシル環等があり、炭素環式芳香族環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等があり、複素環式芳香族環の具体例としては、ビリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノキサリン環等があり、複素環の具体例としては、ピロリジン環、ジオキサラン環、ビペリジン環、モルホリン環等がある。

〔0012〕上記環への置換基の具体的な例を上げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロボキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロボキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の脂肪族環基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の炭素環式芳香族基、ビリジン基、ピラジン

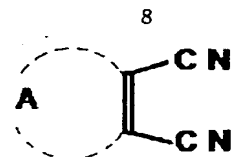
基、ピリミジン基、ピリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン基等の複素環式芳香族基、ピロリジン基、ジオキサソ基、ビペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基、トリチアン基等の複素環基等がある。

【0013】中心金属Mは三価もしくは四価の金属原子であればいずれでも良いが、Al、Ga、In、Si、GeまたはSnが望ましい。一般式【2】～【5】を構成する置換基 $R^1 \sim R^{10}$ の代表例としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換の脂肪族基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等の置換または未置換の脂肪族環基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換または未置換の炭素環式芳香族基、ピリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、ピリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン基等の置換または未置換の複素環式芳香族基、ピロリジン基、ジオキサソ基、ビペリジン基、モルフォリン基、ビペラジン基、トリチアン基等の置換または未置換の複素環基などがあり、これらの置換基 $R^1 \sim R^{10}$ に置換される置換基としては、環を構成する置換基として具体例を示したものであってもよい。又、隣接した置換基同士が一体となって窒素原子を含んでもよい5員環又は6員環を構成してもよい。

【0014】本発明において、一般式【1】で示される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。下記一般式【6】で示されるフタロニトリル類、または、下記一般式【7】で示されるイソイドリン化合物、あるいは、相当するフタル酸無水物類、フタルイミド類として一般式【1】中のMで示される金属の各種金属塩を出発原料として常法により、一般式【8】で示されるフタロシアニン系化合物を製造できる。

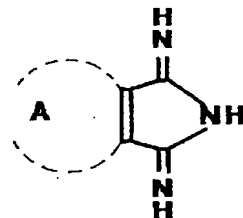
【0015】一般式【6】

【化5】



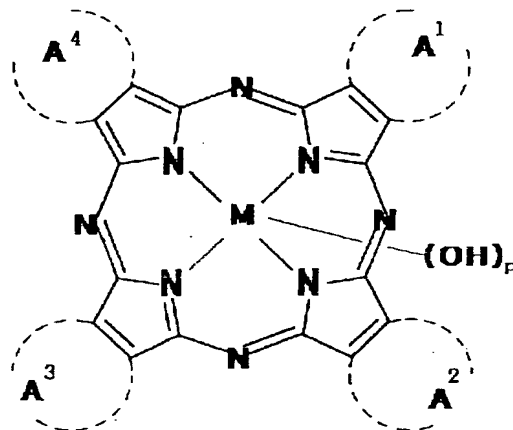
【0016】一般式【7】

【化6】



【0017】一般式【8】

【化7】

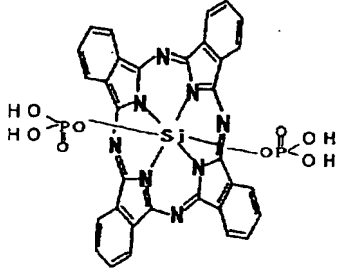
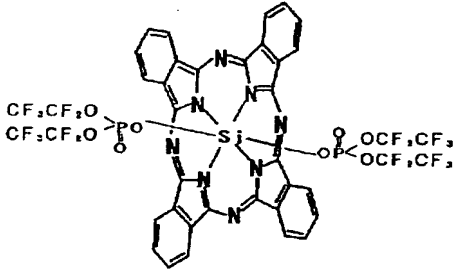


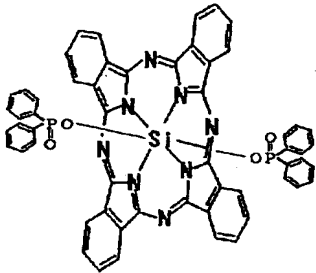
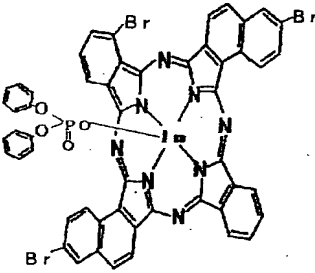
【0018】次に、得られた一般式【8】で示されるフタロシアニン化合物に、種々の置換基を有しても良い直鎖、分岐または環状のアルキル基、アリール基を有するクロロホスフィン誘導体を反応させることにより、一般式【1】で示されるフタロシアニン化合物を製造することができる。

【0019】以下に、本発明の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

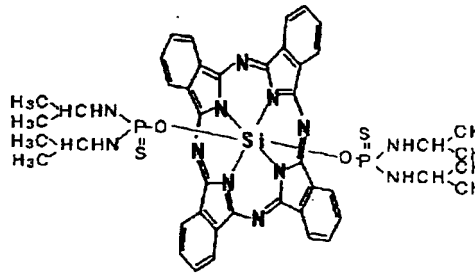
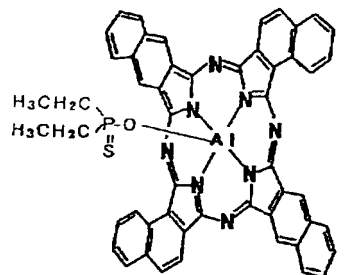
【0020】

【表1】

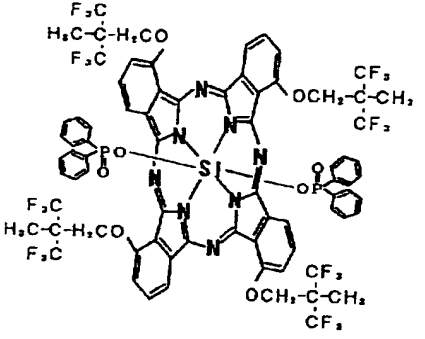
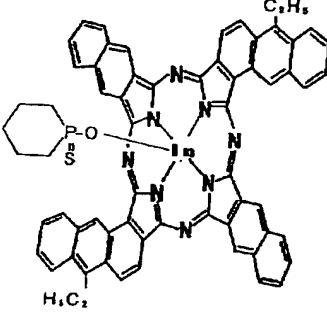
化合物	化学構造
(1)	
(2)	

化合物	化学構造
(3)	
(4)	

[0022]

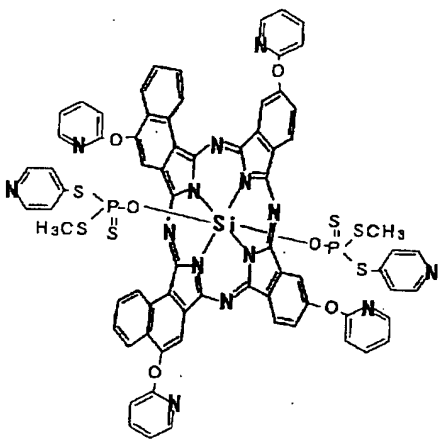
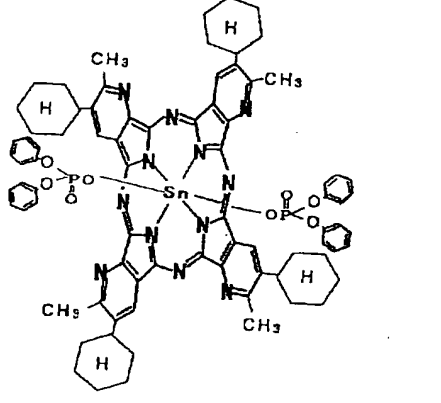
化合物	化 学 構 造
(5)	
(6)	

化合物	化学構造
(7)	
(8)	

化合物	化学構造
(9)	
(10)	

化合物	化学構造
(1.1)	
(1.2)	

化合物	化学構造
(13)	
(14)	

化合物	化学構造
(15)	
(16)	

【0028】本発明の正孔輸送材料は、単独で用いても混合して用いても良い。また、他の正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は正孔輸送性に優れているので、正孔輸送性材料として極めて有効に使用することができる。

【0029】まず、一般式〔1〕で示される化合物を有機EL素子の正孔輸送材料として用いる場合について説明する。図1～3に、本発明で使用される有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、（電極A／発光層／電子注入層／電極B）の層構成で積層した有機EL素子もあり、一般式〔1〕の化合物は、どの素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式〔1〕の化合物は、大きなキャリア輸送能力をもっているため、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層においても、キャリア輸送材料として使用

できる。

【0030】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にすることが望ましい。

【0031】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命

の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0032】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0033】有機EL素子では、効率良く発光させるために、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0034】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0035】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が好適であるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0036】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカー

ボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0037】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0038】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ビレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレネン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0039】一般式[1]の正孔輸送材料と併せて使用できる正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0040】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ベリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定

されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0041】図1～図3に示される有機EL素子において、本発明の一般式〔1〕の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式〔1〕の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0042】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0043】次に、本発明の一般式〔1〕で示される化合物を電子写真感光体として用いる場合について説明する。本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、電子写真感光体の何れの層においても使用できるが、高い正孔輸送特性を有することから正孔輸送材料として使用することが望ましい。該化合物は正孔輸送物質として作用し、光を吸収することにより発生した電荷を極めて効率よく輸送でき、高速応答性に優れた感光体を得ることができる。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0044】電子写真感光体は、導電性基板上に電荷発生材料と、必要があれば電荷輸送材料を結着樹脂に分散させてなる感光層を設けた単層型感光体、導電性基板上に下引き層、電荷発生層、正孔輸送層の順に積層した、もしくは導電性基板または下引き層上に正孔輸送層、電荷発生層の順に積層した積層型感光体等がある。ここで、下引き層は必要がなければ使用しなくても良い。上記感光体は、必要があれば活性ガスからの表面保護およびトナーによるフィルミング防止等の意味でオーバーコート層を設けることも出来る。

【0045】電荷発生材料としては、ビスアゾ、キナクリドン、インジゴ、ペリレン、ペリノン、多環キノン、スクアリリウム塩、アズレニウム塩、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の有機化合物、もしくは、セレン、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機物質が挙げられる。

【0046】感光体の各層は蒸着もしくは分散塗工方式により成膜することが出来る。分散塗工は、スピンコーター、アプリケーター、スプレーコーター、浸漬コーター、ローラーコーター、カーテンコーターおよびビードコーター等を用いて行い、乾燥は室温から200℃、10分から6時間の範囲で静止または送風条件下で行う。乾燥後の感光層の膜厚は単層型感光体の場合、5ミクロンから50ミクロン、積層型感光体の場合、電荷発生層は0.01から5ミクロン、好ましくは0.1から1ミクロンであり、正孔輸送層は5から50ミクロン、好ましくは10から20ミクロンが好適である。

【0047】単層型感光体の感光層、積層型感光体の電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成する際に使用する樹脂は広範な絶縁性樹脂から選択出来る。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリシラン類などの有機光導電性ポリマーから選択出来る。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ、アクリル、ポリアミド、ウレタン、エポキシ、シリコン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、塩酢ビ共重合体、フェノールおよびメラミン樹脂等の絶縁性樹脂を挙げることが出来る。電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成するために使用される樹脂は、電荷発生材料もしくは正孔輸送材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせ使用しても良い。また、必要があれば樹脂を使用しなくてもよい。また、電荷発生層を蒸着、スパッタリング等の物理的成膜法により形成させることも出来る。蒸着、スパッタリング法では、好ましくは 10^{-3} Torr以下の真空雰囲気下で成膜することが望ましい。また、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中で成膜することも可能である。

【0048】電子写真感光体の各層を形成する際に使用する溶剤は、下引き層や他の感光層に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的には、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ等のエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等が用いられるがこれらに限られるものではない。

【0049】正孔輸送層は正孔輸送材料のみ、もしくは正孔輸送材料を樹脂に溶解させた塗液を塗布することにより形成される。本感光体に使用される正孔輸送材料は、一般式〔1〕の化合物に加えて他の正孔輸送材料を組み合わせ使用することもできる。一般式〔1〕の化合物は、樹脂との相溶性が良く、結晶が析出しにくいので、感度、耐久性の向上のために有利である。

【0050】電子写真特性、画像特性等の向上のために、必要があれば基板と有機層の間に下引き層を設けることができ、下引き層としてはポリアミド類、カゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルブチラール等の樹脂類、酸化アルミニウム等の金属酸化物などが用いられる。本発明の材料は、複写機やプリンター用の電子写真感光体の正孔輸送材料として好適である。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(9)の合成方法

o-ジクロロベンゼン100部、トリ-n-ブチルアミン30部に4-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)プロピル)オキシ-1,3-ジイミノイソインドリン10部および四塩化珪素15部を加え、160~170℃で8時間加熱攪拌後、冷却し、500部のメタノールで希釈した。析出した沈澱を濾別、メタノール/水(4/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末10部を得た。この粉末は分子量分析の結果、一般式[8]のジヒドロキシシリコンフタロシアニンであった。上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン5部をピリジン100部、n-トリブチルアミン25部に攪拌溶解した後、冷却しながらクロロジフェニルホスフィン10部を加え、100℃で2時間加熱攪拌した後、析出した沈澱を濾別し、水洗、乾燥してフタロシアニン化合物(9)を4部得た。分子量分析の結果、この粉末はフタロシアニン化合物(9)であることが確認された。以下に生成物の元素分析結果を示す。

元素分析結果

$C_{18}H_{12}F_6N_4O_2P_2Si$ として

計算値(%) : C : 52.11 H : 2.97

N : 6.40

実測値(%) : C : 52.42 H : 2.51

N : 6.27

【0052】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(4)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、ポリカーボネート樹脂(PC-A)を3:2:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで180cd/m²の発光が得られた。

【0053】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マ

グネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約250cd/m²の発光が得られた。

【0054】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(10)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約410cd/m²の発光が得られた。

【0055】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(3)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。さらに、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約310cd/m²の発光が得られた。

【0056】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体と化合物(2)を3:1の割合で真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約270cd/m²の発光が得られた。

【0057】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(13)をクロロフォルムに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法によりトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の膜厚50nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾー

ル]の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して図3に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約290cd/m²の発光が得られた。

【0058】本実施例で示された全ての有機EL素子について、1mA/cm²で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0059】実施例7

ε型銅フタロシアニン4g、化合物(4)2g、ポリエステル樹脂(バイロン200:東洋防(株)製)14gをテトラヒドロフラン80gと共にボールミルで5時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図4に示す膜厚15ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

【0060】実施例8

ジプロモアントアントロン6g、化合物(11)2g、ポリエステル樹脂(バイロン200:東洋防(株)製)12gをテトラヒドロフラン80gと共にボールミルで5時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図4に示す膜厚15ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

【0061】実施例9

ε型無金属フタロシアニン2g、ポリビニルブチラール樹脂(BH-3:積水化学(株)製)2gをテトラヒドロフラン96gと共にボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚*

*0.3ミクロンの電荷発生層を作製した。次に化合物(5)10g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製)10gをジクロロメタン80gに溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚20ミクロンの電荷輸送層を形成し、図5に示す積層型電子写真感光体を作製した。

実施例10

N, N'-ビス(2-カルボメトキシフェニル)-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシイミド2g、ポリビニルブチラール樹脂(BH-3:積水化学(株)製)2gをテトラヒドロフラン96gと共にボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚0.3ミクロンの電荷発生層を作製した。次に化合物(10)10g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製)10gをジクロロメタン80gに溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚20ミクロンの電荷輸送層を形成し、図5に示す積層型電子写真感光体を作製した。

【0062】電子写真感光体の電子写真特性は以下の方法で測定した。静電複写紙試験装置(EPA-8100:川口電機製作所(株)製)により、スタティックモード2、コロナ帯電は-5.2(kV)、5(lux)の白色光を照射して、初期表面電位(V₀)、V₀と2秒間暗所に放置した時の表面電位(V₂)の比(暗減衰率:DDR₂=V₂/V₀)、光露光後に帯電量が初期の1/2まで減少する時間から半減露光量感度(E_{1/2})および光露光3秒後の表面電位(VR₃)を調べた。実施例8~11の電子写真感光体の電子写真特性を表2に示す。

【0063】

【表2】

実施例	V ₀ (-V)	DDR ₂ (%)	E _{1/2} (lux·s)	VR ₃ (-V)
8	460	92	2.4	11
9	520	98	3.2	22
10	640	96	0.8	7
11	600	98	2.1	12

【0064】1万回以上繰り返して電子写真特性を測定したところ、本実施例で示された全ての電子写真感光体について、安定な表面電位、感度を得ることができた。

【発明の効果】本発明により、優れた正孔輸送能力を有する化合物を得ることができた。本発明が提供した化合

物は、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子および感度、正孔輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に対する疲労も少ない電子写真感光体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図2】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図3】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

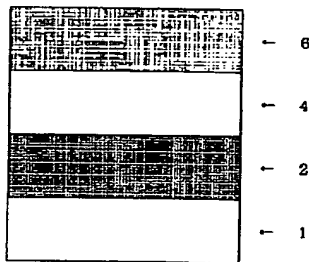
【図4】実施例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

【図5】実施例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

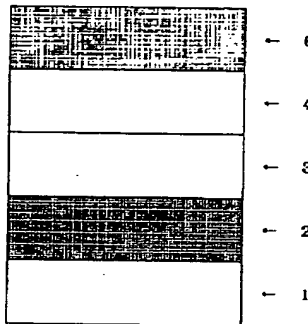
*【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B
7. Al基板
8. 感光層
9. 電荷発生層
10. 正孔輸送層

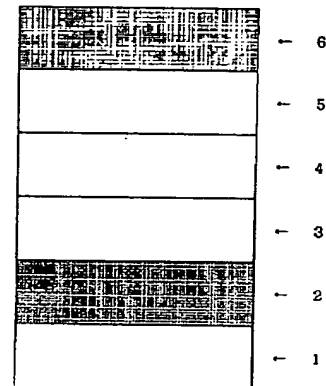
【図1】



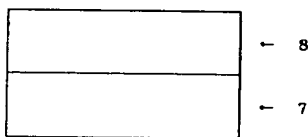
【図2】



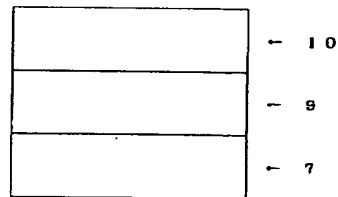
【図3】



【図4】



【図5】



特開平7-331237

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平7-331237
【公開日】平成7年12月19日(1995.12.19)
【年通号数】公開特許公報7-3313
【出願番号】特願平6-128754
【国際特許分類第7版】

C09K 11/06

H05B 33/22

// G03G 5/06 371

【F I】

C09K 11/06 Z

H05B 33/22

G03G 5/06 371

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月7日(1999.6.7)

【補正方法】変更

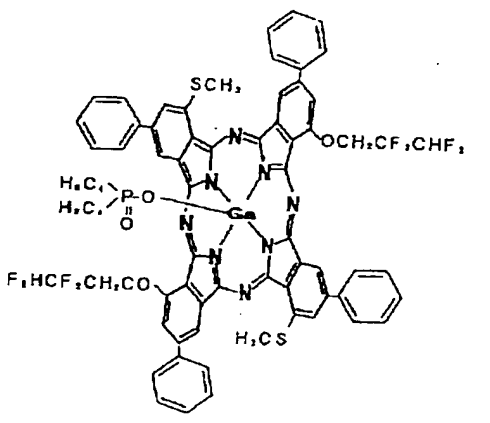
【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0023】

【補正対象項目名】0023

化合物	化学構造
(7)	
(8)	